Requested Patent:

JP1102461A

Title:

SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL;

Abstracted Patent:

JP1102461;

**Publication Date:** 

1989-04-20;

Inventor(s):

HIRABAYASHI SHIGETO;

Applicant(s):

KONICA CORP;

Application Number:

JP19870261229 19871015;

Priority Number(s):

IPC Classification:

G03C7/26; G03C7/34;

Equivalents:

ABSTRACT:

PURPOSE:To decrease the fluctuation in photographic performance by a change in development processing conditions and to decrease fogging by incorporating a specific cyan coupler and specific additive compd. into the title material.

CONSTITUTION: The phenolic cyan coupler having a ureide group in the 2nd position (e.g. the compd. expressed by the formula I) is incorporated into /FONT

10 特許出願公開

## <sup>®</sup> 公開特許公報(A) 平1-102461

@Int\_Cl\_4

識別記号

庁内整理番号

码公開 平成1年(1989)4月20日

G 03 C 7/26 7/34 A-6906-2H 7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

図発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

②特 願 昭62-261229

②出 額 昭62(1987)10月15日

⑩発 明 者 平 林 茂 人 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 ⑪出 顋 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

#### 明報 書

#### 1.発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

#### 2. 特許請求の範囲

支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層には2位にウレイド基を有するフェノール系シアンカブラが含有されており、また該シアンカブラを含有するハロゲン化銀乳剤層に下記一般式(S)で示される化合物が含有されていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

#### 一般式〔S〕

 $A \leftarrow (R_1) n \leftarrow (X - R_2) \overline{n_2} B)_a$ 

R 1及びR 1は2価の炭化水素基を、Xは-0-、-S-、-C00-、-OC0-または-NHC0-(但しCがR 1に結合)を、BはH、OH、COOH、またはCOOR:を、Aは4価の炭化水素基又はピリジンもしくはピリジニウム塩から誘導される4価の基を、R 1は1 価の炭化水素基を、n 1は0 又は1 を、n 1

は 1 ~ 5 を、 g は 1 ~ 5 を表し、 g × n g 個の X の 少なくとも 1 つは - S - であり、 g, n g 及び n g のい ずれかが 2 以上のとき、 g 個の B、 g × n g 個の R g 並びに g × n g 個の X 及び R g は、 各々同一でも異 なってもよい。 但し、 g が 2 で、 A。 R g 及び R g がアルカンから誘導される基の場合、全ての B が OHであることはない。

#### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、更に詳しくは処理安定性が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

#### (従来技術)、

従来より、カラーネガ感光材料の赤感光性乳剤 層に用いるシアンカプラであって、原白工程また は原白定着工程で還元祖色を生起しないカプラと して、例えば特別昭 56-65134号、何 58-118643号 に記載された 2 位にウレイド基を有するフェノー ル系カプラが知られている。 しかしながら、かかるカブラを用いたカラー感 光材料は、かぶりが若干高く、更に現像処理条件 の変化による写真性能の変動が大きいといった欠 点があった。

#### (本発明の目的)

本発明の目的は処理安定性にすぐれ、かつかぶりの少ないすぐれたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

#### (発明の構成)

本発明者等は鋭意検討の結果、支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀乳剤層の少なとも1層には2位にウレイド基を有するフェノール系シアンカブラが含有されており、また改シー般シアンカガラを含有するハロ合物が含有されているハウラを含っているのが含まれることを見い出した。

#### 一般式〔S〕

 $A-((R_i)a_i(X-R_i)\overline{a}_iB)_a$ 

述のピリジンもしくはピラジニウム塩から誘導される基は置換基を有するものを包含する。最換基としては例えばーOH、 - COOH、アルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲン原子、アルキルチオ、アルコキシカルポニルが挙げられる。

上記のR1、R2、R3又はAで表される炭化水 素基における脂肪炭炭化水素は、直鎖でも分枝で もよく、その直鎖部分の炭素数は1~10が好まし い。

又、A がピリジンまたはピリジニウム塩から誘導される基の場合、A は  $2 \sim 5$  が打ましく、特に2 が打ましい。更にはB 個の $-(R_1)n_1-(X-R_2)n_2$  -B 基はピリジン核の少なくとも 2 位及び B 位に結合していることが打ましく、B としては-COOR 又は-OBが行ましい。

次に一般式(S)で表される具体的化合物を例示するが本発明はこれらに限定されるものではな



R 1及びR xは2価の炭化水素基を、Xは-0-、-S-、-C00-、-OC0-または-NHC0-(但しCがR xに結合)を、BはH、OH、C00H、またはC00Rxを、Aは2価の炭化水素基又はピリジンもしくはピリジニウム塩から誘導される2価の基を、R xは1 価の炭化水素基を、niは0又は1を、nxは1~5を、aは1~5を衰し、a×nx個のXの少なくとも1つは-S-であり、a、ni及びnxのいずれかが2以上のとき、a個のB、a×nx個のRi並びにa×nx個のX及びRxは、各~同一でも異なってもよい。但し、aが2で、A、Rx及びRxがアルカンから誘導される基の場合、全てのBがOHであることはない。

R1、R2、R2又はAで表される炭化水素基は、例えば脂肪族炭化水素(例えば、アルカン、アルケン、アルキン)、芳香族炭化水素(例えばペンゼン)又はこれらが2以上結合した炭化水素(例えばアルキルペンゼン、ジアルキルペンゼン)から1、2万至、4個の水素原子を除去して誘導されるものが挙げられ、これらの炭化水素基及び前

s - 1

C.H.OCH.CH.SCH.CH.COOH

s - 2

CH, CH - CHCH, SCH, COOR

s - 3

CH ≡CCH, SCH, COOH

S - 4

CaHars - CHCOOH ( CHacoochachascha

s - 5

C2 | |-| C12H21SCH2CECOOH

S - 6

CE \_CH,SCH,CH,COOH

s - 7

s - 8

HOCH, CH, SCH, CH, COOH

s - 9

S - 10

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCOCH - SCH<sub>2</sub>COOH C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCOCH<sub>2</sub>

s - 11

C.H.SCH.COOH

5 - 12

CH,CH - CHCH,SCH,CH,COOH

s - 19

s - 20

S - 21

HOCOCH, CH, CH, SCH, CH, OCH, CH, SCH, CH, CH, COOR

S - 22 -

HOCOC, H, COOC, H, SC, H, SC, H, OCOC, H, COOH

s - 23

HOCOCH, SCH, CH, SCH, COOR

s - 24

S - 13

5 - 14

HOCOC, H, SC, H, OC, H, SC, H, COOH

s - 15

HOCOCH, CH, SCH, CH, OCH, CH, SCE, CH, COOH

S - 16

HOCOC, H4COOC, H4SC, oH2 oSC, oH2 oSC, H4COCH, COOH

s - 17

HOCOCH, CH, SCH, CH, SCH, CH, COOR

S - 18

HOCOCH\_CH\_SCH\_CHSCH\_CH\_COOH | | CH\_OH

S - 25

. s - 26

CH,CH,COOH HOCOC,H,SC,H,S(CH,),CRSC,H,SC,H,COOH

S - 27

COOH HOCOC:H.SC:H.S(CH.):CH(CH:):SC:H.SC:H.COOH

S - 28

COOHCOOH | ! | HOCOC: H, SC: H, SC: H, COOH

S - 29

s - 30

S - 32

5 - 33

s - 34

S - 35

上記一般式で示される化合物は種々の方法で合成することができる。例えば、ジカルボン酸無水物と水酸蓋を有する化合物の反応:アルカリ存在下でチオエーテル化合物とハロゲン化化合物の脱ハロゲン化水業による組合反応:チオエーテル化合物と活性オレフィンを有する化合物を強塩基(例えばペンジルトリメチルアンモニウムハイドライド)の存在下で反応する付加反応等によってであ

更に具体的には特公昭59-41571号、米国特許46 95534号、同4695535号等に記載されている。

一般式(S)で表される化合物の抵加時期としては、特に制限はなく、ハロゲン化銀結晶形成前、形成中、物理熱成中、化学熱成中、化学熱成後数
布までの関等が挙げられる。

低加量としては、ハロゲン化銀 1 モル当り  $10^{-6}$   $\sim 3 \times 10^{-1}$  モルが好ましく、更に  $3 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-8}$  モルが好ましい。

2 位にウレイド基を有するフェノール系シアン カプラとしては一般式(1)で表されるものが好 # 1. W.

#### 一般式〔1〕

式中、又は水素原子又は芳香族第1級アミン発 色現像主要とのカップリングにより離脱しうる基 を、Riはアリール基又はヘテロ環蓋を、Riは脂 肪族基又はアリール基を喪し、Riは又はRiで喪 される各基は置換蓋を有するものを含み、Ri 以より、2量体以上の多量体を形成するも のを含み、Ri,Riは単独で、又は共同して一般 式(1)で表されるカプラ及び、該カプラから形 成される色素に耐拡散性を付与するに必要な形状 又は大きさを有する。

R 1又はR 1で表されるアリール基としてはフェニル基及びナフチル基が挙げられる。

R \*で表される脂肪族基としては例えばアルキル基、アルケニル基が挙げられ、R \*で表される
ヘテロ環基としては例えば、フリル基、チエニル

基、ビリジル基、キノリル基、オキサゾリル基、 テトラゾリル基、ペンゾチアゾリル基、テトラヒ ドロフラニル基などが挙げられる。

R 1 又は R 1 で 表 される 基の 置換 基 と して は、 例 えばニトロ、 シアノ、 ハロゲン、 アルキル、 アリ ール、 アミノ、 ヒドロキシ、 アシル、 アルコキシ カルポニル、 アリールオキシカルポニル、 アルキ ルスルホニル、 アリールスルホニル、 アルコキシ スルホニル、 アリールオキシスルホニル、 カルパ モイル、 スルファモイル、 アシルオキシパ ンアミド、 スルホンアミド等が挙げられ、 該置機 基の数は 1 ~ 5 が 好ましく、 2 以上の とき、 各置 株式は同じでも異なってもよい。

R 1への置換菌として好ましいのはアルキルス ルホニル、シアノ、ハロゲンであり、 R 2として 好ましいのは一般式 (I) で示されるものである。 一般式 (I)

$$(R_1)$$
  $(I-R_2)$ 

号、特別的50-10135号、 同50·117422号、 同50·13 0441号、 同51-108841号、 同50·120334号、 同52·1 8315号、 同53-105226号等に記載されているもの が挙げられ、特にハロゲン、 酸素原子により総合 するものが好ましい。

次に2位にウレイド基を有するフェノール系カ ブラの具体例を示す。

(例示化合物)

1 - 1

$$\begin{array}{c|c} I-2 \\ (t)C_1H_{11} & O(CH_2)_1CONH \\ \hline \\ C_0H_{11}(t) \end{array}$$

$$C_{\bullet}H_{\bullet,1}(t)$$

$$C_{\bullet}H_{\bullet,1}(t)$$

$$C_{\bullet}H_{\bullet,1}(t)$$

$$C_{\bullet}H_{\bullet,1}(t)$$

$$C_{\bullet}H_{\bullet,1}(t)$$

式中、Jは酸素原子または硫黄原子を、kは 0 から 4 の整数、 gは 0 または 1 を示し、 kが 2 以上の場合、 2 つ以上存在する R 。は同一でも異なっていてもよく、 R 。は、アルキレン基を、 R 。は置換業を表す。

R.で表される置換落としては、例えば、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、 ヒドロキシ、アシルオキシ、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、カルボキシ、 アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルチオ、アシル、アシルアミノ、スルッフミド、カルバモイル、スルファモイル等が挙げられる。

Xで表される施脱茎としては、例えばハロゲン、 酸素原子または窒素原子が直接カップリング位に 結合しているアリールオキシ茎、カルパモイルオ キシ茎、カルパモイルメトキシ茎、アシルオキシ 茎、スルホンアミド茎、コハク酸イミド茎等が挙 げられ、更には具体的な例としては、米国特許3。 741,563号、特別昭47-37425号、特公昭48-36894

I - 4

$$\begin{array}{c|c} C_{1}B_{1} & OB \\ \hline \\ C_{2}B_{1} & OBCNH \\ \hline \\ C_{3}B_{1} & (t) \end{array}$$

1 - 5

$$(t)C_{0}H_{1} = CH_{0}$$

$$CH_{0}$$

$$CH_$$

1 - 6

$$(t)C_0H_1 = C_0H_0$$

$$C_0H_1 = C_0H_0$$

$$C_{12}H_{21}O \longrightarrow OCHCONH \longrightarrow C_2$$

$$C_{2}H_{3}$$

$$C_{2}H_{3}$$

1 -10

1-11

1 - 16

I -17

I -18

I -19

I -13

$$(t)C_0H_{1:1} \longrightarrow C_0H_{1:1}(t)$$

$$C_0H_{1:1}(t)$$

$$C_0H_{1:1}(t)$$

$$C_0H_{1:1}(t)$$

I -14

1-15

· 1 -20

1 -21

$$(\mathfrak{t})_{\mathbf{C}_{1}\mathbf{H}_{1}} - \underbrace{\begin{matrix} C_{1}\mathbf{H}_{2} \\ C_{2}\mathbf{H}_{1} \\ C_{2} \end{matrix}}_{\mathbf{C}_{2}\mathbf{H}_{1}} + \underbrace{\begin{matrix} C_{2}\mathbf{H}_{2} \\ C_{2}\mathbf{H}_{2} \\ C_{3}\mathbf{H}_{3} \\ C_{4}\mathbf{H}_{3} \end{matrix}}_{\mathbf{C}_{2}\mathbf{H}_{3}} + \underbrace{\begin{matrix} C_{2}\mathbf{H}_{3} \\ C_{4}\mathbf{H}_{3} \\ C_{4}\mathbf{H}_{3} \\ C_{4}\mathbf{H}_{3} \\ C_{5}\mathbf{H}_{3} \\ C_{6}\mathbf{H}_{3} \\$$

1 -22

$$(t)C_0H_{11}- C_0H_{11}(t)$$

$$C_0H_{11}(t)$$

$$C_0H_{11}(t)$$

$$C_0H_{11}(t)$$

$$C_0H_{11}(t)$$

1 -26

1 -27

$$(t)C_0H_1 = C_0H_1 = C_0H_1$$

$$C_0H_1 = C_0H_1$$

I -32

1 -33

1 -34

$$\begin{array}{c|c} C_{\mathfrak{g}}H_{\mathfrak{g}} & OH \\ \hline \\ C_{\mathfrak{g}}H_{\mathfrak{g},\mathfrak{g}} & OCHCONH \\ \hline \end{array}$$

1 -35

$$(\iota)C_{\iota}B_{\iota} = 0CBCONH$$

$$C_{\iota}B_{\iota}(\iota)$$

$$C_{\iota}B_{\iota}(\iota)$$

$$C_{\iota}B_{\iota}(\iota)$$

$$C_{\iota}B_{\iota}(\iota)$$

1 -28

$$\begin{array}{c} OH \\ C_{4}H_{1} & OCHCONH \\ C_{5}H_{1} & C_{2} \end{array}$$

1 -29

$$(t)C_0H_{1,1} - C_0H_{0,1}(t)$$

$$OH \quad \text{NHCONH} \quad COCH_0$$

1 -30

$$(t)C_{\bullet}H_{1} \xrightarrow{C_{\bullet}H_{1}} OH \rightarrow OCHCONH$$

$$C_{\bullet}H_{1}(t)$$

$$C_{\bullet}H_{1}(t)$$

1 -31

1 - 36

$$(t)C_{0}H_{1} = C_{0}H_{2}$$

1 -37

I - 38

I -39

1 -42

$$(\epsilon)C_0H_{1,1} - C_0H_{2,0} + C_0H_{2,0}$$

$$C_0H_{1,1}(\epsilon)$$

$$C_0H_{1,1}(\epsilon)$$

$$C_0H_{1,1}(\epsilon)$$

1 -43

1 - 48

I -49

$$(t)C_{0}H_{1,1} - CH_{2}CONH - COOC(CH_{3})_{3}$$

$$(t)C_{0}H_{1,1}(t)$$

I -50

1 -51

1 -45

1 -46

1 -47

I -52

I -53

1 -54

$$(\epsilon)C_{e}H_{11} - C_{e}H_{11}(\epsilon)$$

$$C_{e}H_{11}(\epsilon)$$

$$C_{e}H_{11}(\epsilon)$$

$$C_{e}H_{11}(\epsilon)$$

$$C_{e}H_{11}(\epsilon)$$

1 -58

ı -59

1 -66

$$(\mathfrak{e})C_{\mathfrak{s}}H_{\mathfrak{s}_{1}} = \underbrace{\begin{array}{c}C_{\mathfrak{s}}H_{\mathfrak{s}}\\OCHCONH\\C_{\mathfrak{s}}H_{\mathfrak{s}_{1}}(\mathfrak{e})\end{array}}^{OH} \text{NHCONH} - \underbrace{\begin{array}{c}C_{\mathfrak{s}}H_{\mathfrak{s}_{1}}r(\mathfrak{e})\\OCHCONH\\OCHCONH\end{array}}^{OH}$$

1 -67

I -72

. I -73

$$C_{\bullet}H_{1} \xrightarrow{C_{\bullet}H_{1}} C_{\bullet}H_{\bullet} \xrightarrow{OCHCONH} OH \longrightarrow C_{\bullet}H_{\bullet}(t)$$

1 -74

I -75

$$CH_{1} \xrightarrow{C_{1}H_{4}} OH \xrightarrow{OH} CH_{1}(\epsilon)$$

1 -68

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OCH}_{3}\text{CONH} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{OCH}_{3}\text{CONH}(\text{CH}_{3})_{4}\text{O} \\ \\ \text{C}_{4}\text{H}_{1}(t) \end{array}$$

t -69

$$(\iota)C_{\circ}H_{1}, - C_{\circ}H_{3}$$

$$C_{\bullet}H_{3}$$

$$C_{\bullet}H_{1}$$

$$C_{\bullet}H_{1}$$

$$C_{\bullet}H_{2}$$

$$C_{\bullet}H_{3}$$

$$C_{\bullet}H_{3}$$

$$C_{\bullet}H_{3}$$

$$C_{\bullet}H_{3}$$

$$C_{\bullet}H_{3}$$

1 -70

1 -71

1 -76

1 -77

1 -78

$$C_{2}H_{1} = OCHCONH OCHCONH$$

I -79

$$(t)C_{0}H_{1} \xrightarrow{C_{0}H_{1}} CHCONH$$

$$C_{0}H_{1}, (t)$$

$$C_{2}H_{1}, (t)$$

$$C_{2}H_{2}$$

$$C_{3}H_{1}, (t)$$

$$C_{4}H_{2}$$

$$C_{5}H_{3}$$

$$C_{5}H_{3}$$

$$C_{6}H_{3}$$

$$C_{6}H_{3}$$

$$C_{6}H_{3}$$

I -82

1 -83

I -88

1 - 89

1-90

1 -91

I -87
$$C_{3}H_{4}$$

$$C_{3}H_{4} = C_{3}H_{4}$$

$$C_{4}H_{5} = C_{4}H_{5} = C_{5}H_{5} = C_{5}H_{5}$$

$$C_{5}H_{5} = C_{5}H_{5} = C_{5}H_{5} = C_{5}H_{5}$$

1 -92

1 -93

I -94

$$\leftarrow C_0H_1 \xrightarrow{C_0H_1} OH \longrightarrow OH \longrightarrow CM$$

$$\leftarrow C_0H_1 \xrightarrow{C_0H_1} -CONH \longrightarrow CM$$

$$C_{a}H_{a} = 0$$

1 -98

1 - 99

$$\begin{array}{c|c} & & \text{OH} \\ & & \text{CaH}_1 & \text{CONH} \\ \hline & & \text{CaH}_1 & \text{-c} \\ \end{array}$$

I - 103,

I - 104

$$C_0H_1$$
 OH ABCONH CON

1 -105

1 - 100

1 -101

1-102

本発明のシアンカブラの抵加量は通常ハロゲン 化銀 1 モル当り1.0×10<sup>-3</sup>モル~1.0モル、 好まし くは5×10<sup>-3</sup>モル~8×10<sup>-1</sup>モルの範囲である。

本元明のシアンカプラは単数で使用しても2種以上を併用してもかまわない。更に本発明のシアンカプラを併用してもかまわない。

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤は、 常法により化学増感することができ、増感色素を 用いて所望の波長域に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、かぶり防止剤、安定剤 等を加えることができる。 飲乳剤のパインダとし ては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性 合成ポリマの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

カラー写真用感光材料の乳剤層には、カブラが用いられる。

更に色補正の効果を有しているカラードカブラ、 競合カプラ及び現像主薬の酸化体とのカップリン グによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、かぶり剤、か ぶり防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤 のような写真的に有用なフラグメントを放出する 化合物が用いることができる。

感光材料には、フィルタ層、ハレーション防止

の低加量は特に記載のない限り 1 m<sup>2</sup>当りものもを示す。また、ハロゲン化銀は銀に換算して示した。

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、 下記に示すような組成の各層を順次支持体側から 形成して、多層カラー写真要素試料 1 を作製した。 試料— 1 (比較)

第1層: ハレーション防止層 (BC-1) 無色コロイド銀を含むゼラチン層。

乾燥膜厚 3 μ =

第 2 層: 中間層 (I.L.) 2.5-ジ-t-オクチルハイドロキノンの 乳化分散物を含むゼラチン層。 乾燥瞑厚 I.0 # =

第 3 層: 低感度赤感性ハロゲン化儀乳剤層(RL-1) 平均数径(r)0.30 p m、Agl 3 モル% を含むAgBrlからなる

単分散乳剤(乳剤 1:分布の広さ12%)

··· 銀 並 布 量 1.8g/ m2

增感色素 [ …

毎1モルに対して6×10⁻\*モル

層、イラジェーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び/又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしくは漂白される染料が含有させられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスカベンジャ、蛍光 増白剤、マット剤、滑剤、磁像安定剤、界面活性 剤、色かぶり防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や 漂白促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネート した低、ポリエチレンテレフタレートフィルム、 パライタ低、三酢酸セルロース等を用いることが できる。

本発明の感光材料を用いて色素質像を得るには 質光後、通常知られているカラー写真処理を行う ことができる。

#### (実施例)

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の機様はこれらに限定されない。

#### 突流例 1

実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中

#### 增感色素 11 …

親 1 モルに対して1.0×10<sup>-4</sup>モル シアンカプラ(C − 1 )…

銀 1 モルに対して 0.06モル カラードシアンカプラ (C C - 1 )…

雌1モルに対して0.003モル

DIR化合物(D-1)…

催1モルに対して0.0015モル

D I R 化合物(D - 2)…

仮】モルに対して0.002モル

乾燥膜厚 3.5≠=

第4層;高感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層(RH-1)

平均粒径(r)0.5mm, Agl 3.0モル%を

含むAxBrlからなる

単分散乳剤(乳剤 1:分布の広さ 12%)

··· 俱 並 市 量 1.3 g/ m \*

堆感色素 [ …

供1モルに対して3×10⁻⁴モル

增感色素 I …

銀1モルに対して1.0×10-4モル

シアンカプラ(C~1)…

銀1モルに対して0.02モル

カラードシアンカプラ(CC-1)…

銀 1 モルに対して0.0015モル

DIR化合物(D-2)…

做1モルに対して0.001モル

乾燥膜厚 2.5 / m

第5層;中間層(1.L.)

第2層と同じ、ゼラチン層。

乾燥膜厚 1.0 µ m

第 6 層: 低感度量感性ハロゲン化銀乳剂層(GL-1)

乳 剂 I … 放布俱量1.5g/=2

增感色素亚…

銀lモルに対して2.5×10-4モル

增感色素 Ⅳ …

銀 1 モルに対して1.2×10-4モル

マゼンタカプラ(M - 1)…

∰1モルに対して0.050モル

仮1モルに対して0.009モル

ハイドロキノンの乳化分散物とを含むせ ラチン層。

乾燥膜厚 1.2 # #

第 9 層 ; 低感度胃感性ハロゲン化銀乳剤層(BL-1)

平均粒径0.48μm, Agl 3.0モル%を含む

AgBrinbbts

単分散乳剤(乳剤皿:分布の広さ 12%)

... 銀 並 布 量 0.9g/m²

增感色素 ₹ ...

銀 1 モルに対して1.3×10⁻¹モル

イェロカブラ(Y-1)…

銀1モルに対して0.29モル

乾燥膜厚 3.5 p m

第10層: 高感度青感性乳剂層(BH-1)

平均粒径 0.8μm, Agi 3.0モル%を含む

AsBrinsts

単分散乳剤(乳剤Ⅳ:分布の広さ 12%)

··· 銀 型 布 量 0.5 g/ m²

增感色素 ₹ …

銀1モルに対して1.0×10⁻゚モル

DIR化合物(D-1)…

扱 1 モルに対して0.0010モル

DIR化合物(D-3)…

銀1モルに対して0.0030モル

乾燥膜厚 3.5 mm

第7層:高感度最感性ハロゲン化銀乳制層(GH-1)

剂 I ··· 数 布 量 銀 1.4g/m²

增感色素 II ···

銀1モルに対して1.5×10-1モル

增感色素Ⅳ…

銀lモルに対して1.0×10-fモル

マゼンタカプラ(M-1)…

銀1モルに対して0.020モル

カラードマゼンタカプラ(C M - 1 )…

銀1モルに対して0.002モル

DIR化合物(D-3)...

供1モルに対して0.0010モル

カラードマゼンタカプラ (CM-1)… · 第8層; イェロフィルタ層 (TC-1)

・黄色コロイド嵌と2.5・ジ・t・オクチル。

イェロカプラ(Y ~ 1 )…

銀1モルに対して0.08モル

DIR化合物(D-2)

銀1モルに対して0.0015モル

乾燥膜厚 2.5 μ m

第11層; 第1保護層 (Pro-1)

沃臭化銀(Agi 2モル%平均粒径0.07μa)

… 假 節 布 量 0.5g/ a2

紫外線吸収剤 UV-1、UV-2を含む

ゼラチン層

乾燥腹厚 2.0 µ =

第 12層; 第 2 保護層 (Pro-2)

ポリメチルメタクリレート粒子(直径1.5

# m)及びホルマリンスカペンジャ

(HS-1)を含むゼラチン層

乾燥膜厚 1.5 # #

尚各層には上配組成物の他に、ゼラチン硬化剤

(H-1)や界面活性剤を垂加した。

試料1の各層に含まれる化合物は下配の強りで

88.

増感色素 I:アンヒドロ・5.5~ジクロロ・9・エチル・3.3~ジ・(3・スルホプロピル) チアカルボシアニンヒドロキシド

増感色素 [ :アンヒドロ-9-エチル-3,3 '-ジ・(3-ス ルホプロピル)・4,5.4 ',5 '-ジベンゾ チアカルポシアニンヒドロキシド

増感色素 II ; アンヒドロ - 5,5 '・ジフェニル・9-エチル・3,3 '・ジ・(3-スルホプロピル)オキサカルポシアニンヒドロキシド

増感色素 N:アンヒドロ-9-エチル-3.3 '-ジ-(3-ス ルホプロピル)-5.6.5 '.6 '-ジベ ンゾ オキサカルポシアニンヒドロキシド

増感色素 V:アンヒドロ-3.3'-ジ-(3-スルホプロ ビル)-4,5-ペンゾ-5'-メトキシ チア シアニン

C-1; 例示化合物 1-104

OH CH1-CH1-COOH

CH1-CH1-CH1-COOH

CH1-CH1-CH1-COOH

NHCOCH O COH (t)

C M - 1

C C - 1

OH CONH(CH<sub>0</sub>), -0-C<sub>0</sub>H<sub>11</sub>(t)

C<sub>0</sub>H<sub>11</sub>(t)

OH NHCOCH<sub>3</sub>

N=N

NaO<sub>0</sub>S

D - 1

OH

CONH

OC. 4 H2.0

O

D - 2

OH

OC14R29

CH3

CH3

CH3

CH a O COCHCON COOC, aHas

OH C.H,(t)

U V - 2

CH = 0
CH - CH - CN
CONRC : 2H = 2

H S - 1 H - 1

次に、試料1に於いて、第3層及び第4層のシアンカプラ(C-1)を表-1に示すごとくおきかえ、また第3、4、6、7、9及び10層のハロゲン化級乳剤層の乳剤形成時に一般式(S)で表される化合物を表-1に示すごとく振加し、試料NO.2~No.83を作成した。

このようにして得られた各数料を選常の方法で ウェッジ賞光した後、下記により現像処理を行っ た。

現像は下記発色現像被組成の現像被を用い38℃で3分15秒を中心に±30秒現像時間を変化させて発色現像を行ない、下記の組成の課白液、定着液、安定化液を用いてそれぞれ下記の時間で限白処理、定着処理、安定化処理を行なうと共に水洗処理を行った。

#### 発色現像液組成:

v 4 ~ アミノ - 3 - x チルー N - エ チル - N - (β - ヒドロキシエチル)- ア ニリン硫酸塩 4.75g 無水亜硫酸ツーダ 4.25g

/ホルマリン37% 水溶液 5.0mg ヘコニダックス (小西穴写真工業 (株) 集)

水を加えて10とする。

現	<b>(2</b> )	鬼	瓔	I	8	(3	8 70	)				処	理時	N	
	発	e	贝	2		•••	•••	•••	. <b></b>	· •••	3	∌	158	±	308
	康			A		•••	•••	•••	•••	•••	8	Я	30₺	•	
	*			疣		•••	•••	•••	•••	•••	3	Я	15#		
	定			*		•••	•••	•••	•••	•••	6	分	30₺		
	*			洗		•••	•••	***	•••	•••	3	Ħ	1519		
	安	S	2	裔			•••	•••	•••	•••	1	<del>A</del>	30%		

上記のように処理したNo.1~No.83の余感性層のかぶり、相対感度、2分45秒で現象処理した場合のかぶりの差(△かぶり)の間定結果を表-1に示す。

なお、表 - 1 において①かぶりおよび②相対感 度は標準現象処理(現象時間 3 分 15秒)の結果で あり、③は現象時間変化の 2 分 45秒と 3 分 45秒の 発色現象時間のちがいによるかぶりの変化である。

	Ł	۴	0	*	'n	r	7	3	×	l/	2 €	ŧ į	2	Ŕ				2.0g
	無	木	炭	酸	ħ	IJ	ゥ	٨										37.5
	臭	化	t	ŀ	IJ	ゥ	4											1.35
	÷	۴	IJ	0	ŀ	IJ	許	献	3	t	F	IJ	ゥ	٨	生	(	1	水塩
																		2.5
١	*	融	化	カ	IJ	ゥ	4											1.0-

水を加えて12とし、pH10.0に調整する。 限白波組成:

L	f	レ	ン	ジ	7	į	ン	7	ŀ	,	<b>F</b>	政	鉄	7	ν	ŧ	
:	ゥ	٨	塩														100.0s
:	Ŧ	٢	×	ÿ	7	į	×	Ŧ	۲'	,	酢	改	2	7	×	ŧ	
-	7	٨	塩	٠													10 g
Ŀ	化	7	ン	ŧ	=	ゥ	4										150.0g
																	10.0g
	:	・ ウ - チ - ア - 化	: ウム : チレム : 化	: ウム塩 : チレン	- ウム塩 - チレンジ - アム塩 -	・ウム塩 - チレンジア - アム塩 <sup>-</sup> - 化アンモニ	: ウム塩 : チレンジアミ : アム塩 : : 化アンモニウ	: ウム塩 : チレンジアミン : アム塩 : i 化アンモニウム	: ウム塩 : チレンジアミンテ : アム塩 : i 化アンモニウム	・ウム塩 - チレンジアミンテト - アム塩 - 化アンモニウム	・ウム塩 - チレンジアミンテトゥ - アム塩 - 化アンモニウム	- ウム塩 - チレンジアミンテトラ酢 - アム塩 - 化アンモニウム	- ウム塩 - チレンジアミンテトゥ酢酸 - アム塩 - 化アンモニウム	・ウム塩 - チレンジアミンテトラ酢酸 2 - アム塩 - 化アンモニウム	- ウム塩 - チレンジアミンテト ラ酢酸2ァ - アム塩 - 化アンモニウム	- ウム塩 - チレンジアミンテト ラ酢酸2アン - アム塩 - 化アンモニウム	: チレンジアミンテト ラ酢酸 2 アンモ : アム塩   化アンモニウム

水も加えて10とし、pH6.0に調整する。

#### 定着液组成:

1	1+	オ	Ħ	酰	7	×	₹	=	7	4	50%	水	部	液		1	62-2
,	M	水	重	就	啟	t	۲	ij	ゥ	٨							12.4=0
	水	ŧ	tru	Ł	τ	1	۵	٤	L		p#6.	5 6	: 8	1 12	+	5	

#### 安定化被组成:

	-		
	-	_	ľ

表-1										
战科			化合物	0	0	3	日考			
No.	カプラ		M (ag/AgXth)	かぶり	相対感度	△かぶり				
1	1-104	14	L	0. 10	100	0.14	比較			
2	-	S-2	150	0.07	97	0.08	本発明			
3	-	2-3	•	0.08	99	0.07	-			
4	-	S-4	•	0.08	98	0.06	-			
5	•	S-5	•	0.08	160	0.07	-			
6	-	S-6	•	0.07	100	0.06	-			
7	-	S-8	•	0.07	98	0.06	-			
	-	S-10	•	0.08	97	0.06				
0	-	S-14	•	0.07	98	0. 07	-			
10	-	S-16	•	0.08	97	0.07				
111	-	S-17	•	0.08	99	0.08	"			
12	~	S-18	•	0.07	100	0.06				
13		S-20	•	0.07	100	0.08	•			
14	-	S-24	250	0.09	97	. 0. 08	<b>*</b> .			
15		S-25	•	0.08	98	0.08	•			
16	-	S-28	•	0.08	98	0.08				
17	-	S-29	•	0.07	99	0.06	•			
18	•	S-31	•	0.07	97	0.06	~			
19	~	S-32	•	0.08	100	0.07	~			
20	-	S-33	•	0.08	89	0.07				
21		S-34	• .	0.08	. 99	0.06				
22	•	S-35	•	0.07	99	0.08				
23	1-100	tt	L	0, 12	128	0.18	比較			
24	•	S-2	150	0.09	126	0.08	本是明			
25	-	S-3		0.10	124	0.08				

<b>过料</b>	シアン	添加	化合物	0	2	3	相考
No.	カプラ	化合物名、	(ag/iglit)	かぶり	相対感度	ムかより	
28	1-100	S-4	150	0.08	122	0. 07	本兒明
27		S-5	•	0.08	122	0.09	•
28		S-6	•	0.10	125	0.08	•
29		S-8	. •	0.10	122	0.10	•
30		S-10	•	0.09	123	0.09	•
31	,,	S-14		0.09	121	0.08	•
32	~	S-16	•	0.08	128	0.07	• `
33		S-17	•	0.08	127	0.07	•
34		S-18	•	0.10	124	0.07	•
35		S-20	•	0.08	121	0.08	•
36	-	S-24	250	0, 09	124	0.07	•
37	*	S-25	•	0.08	126	0.09	,
38		S-28	•	0.10	125	0.08	•
39		S-29	•	0.10	128	0.09	-
40		S-31	•	0.08	127	0.09	
41		S-32	•	0.09	126	0, 08	-
42	~	S-33	•	0.09	126	0. 07	-
43	,	S-34	•	0.09	125	0. 08	-
44	"	S-35	•	0.10	121	0.08	
45	1-31	S-I	150	0.08	115	0.09	•
46	1-48			0.07	108	0.08	<b>"</b>
47	1-51	•	•	0.07	121	0.10	•
48	1-60		•	0.08	109	0.08	•
49	1-61		•	0.06	114	6.09	•
50	1-64		•	0.08	118	0.07	•
51	1-66		•	0.07	112	0.09	•

戏料	シアン	添加	化合物	0	2	0	日 考
No.	カブラ	化合物名、	it (ag/Aglita)	かぶり	相対感度	△かぶり	
52	1-71	S-1	150	0.06	116	0.09	本発明
53	1-75	•	•	0.08	115	0.10	~
54	1-101	•	•	0. 68	117	0.10	
55	1-103	•	•	0. 07	116	0.09	-
56	1-31	S-15	•	0.09	113	0.09	~
57	1-48	•	•	0.08	109	0.09	~
58	1-51	•	•	0.09	121	0.10	-
59	1-60		•	0.07	120	0.08	-
60	1-61		•	0.08	109	0.08	-
61	1-64	•	•.	0.08	111	0.09	-
62	1-66		•	0.10	113	0.09	•
63	1-71		•	0.07	108	0.08	•
64	1-75	ļ <i>.</i>	•	0.07	121	0.09	
65	1-101		•	0. 68	107	0.10	-
66	1-103	,	•	0.09	120	0.08	-
67	1-31	S-25	250	0.10	118	0.07	
68	1-48			0.08	119	0.09	-
69	1-51		• .	0.09	120	0. 08	
70	1-60		•	0.09	121	0, 08	•
71	1-61		•	0, 68	108	0. 07	•
72	1-64			0.07	115	0.08	-
73	1-66			0. 08	115	0.10	•
74	1-71			0.10	112	0.09	•
75	1-75		• .	0.10	113	0. 10	-
76	1-101		•	0.08	120	0.09	
77	1-103			0.09	118	0. 09	-

战料	シアン	添加	化合物	Φ	2	<b>(3</b> )	雅 考
No.	カプラ	化合物名、	M(mg/AgXfs)	かぶり	相対感度	△かぶり	
78	1-48	S-31	250	0.08	116	0.08	*
79	1-60		•	0.07	114	0.08	-
80	1-66		•	0.07	117	0.08	"
81	1-48	S-34	•	0.06	116	0.10	~
82	1-60		•	0.08	119	0.09	"
83	1-66		•	0.09	117	0.09	-

表-1からも明らかなように、本発明の試料は、 感度を実質的に下げることなくかぶりを更に低下 し、かつ現像処理条件の変動による性能が著しく 改良されている。

又、試料 2 及び 14のシアンカプラ i-104のかわりにシアンカプラ i-3を用いた場合でもかぶり及び、現像処理条件の変動による性能を改良することができた。

出版人 小西六写真工業株式会社

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked.

□ BLACK BORDERS □ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES □ FADED TEXT OR DRAWING □ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING □ SKEWED/SLANTED IMAGES □ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS □ GRAY SCALE DOCUMENTS □ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	Defects in the images metade but are not immed to the items enecked.
☐ FADED TEXT OR DRAWING ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	☐ BLACK BORDERS
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ SKEWED/SLANTED IMAGES □ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS □ GRAY SCALE DOCUMENTS □ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	☑ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
	☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
DEFEDENCE(S) OD EVHIDIT(S) SUPMITTED ADE DOOD OHAL ITV	☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REPERENCE(S) OR EAHIBIT(S) SUBMITTED ARE FOUR QUALITY	☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.